

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-079324

(43) Date of publication of application : 12.03.1992

---

(51) Int.Cl. H01L 21/304  
H01L 21/027  
H01L 21/302

---

(21) Application number : 02-194136 (71) Applicant : DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD

(22) Date of filing : 23.07.1990 (72) Inventor : TANAKA MASATO

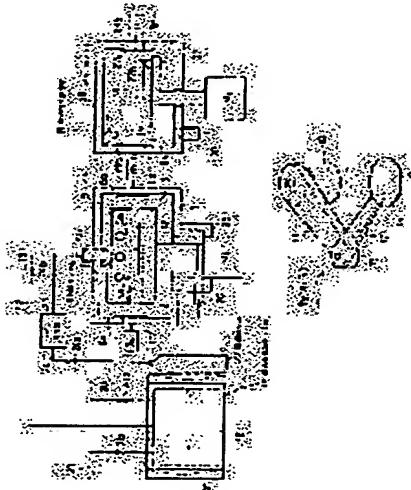
---

## (54) METHOD AND EQUIPMENT FOR SURFACE TREATMENT OF SUBSTRATE

### (57) Abstract:

PURPOSE: To speed up ashing process with safety to make it possible for removing metallic impurity from photoresist well by mixing acid contained vapor generated by evaporating acid contained water solution in at least either one of ozone and oxygen prior to activation.

CONSTITUTION: In an acid contained vapor generating means 15, a nozzle 5 is supplied with acid containing vapor generated by evaporating acid contained vapor and ozone generated by an ozone generator 23. Acid contained vapor and ozone activated by radiating ultraviolet ray from an ultraviolet lamp 4 are supplied evenly to the surface of a substrate held by spin chuck 3 through a diffusing hole 5a to resolve organic substance adherent to the surface of the substrate W to remove and to convert metallic impurities into metallic salt. After the completion of this processing, using the second conveyor 7b to move the substrate W onto a substrate holding table 27 in a pure water rinsing and cleaning treatment chamber 8. Next, the substrate W placed on the substrate holding table 27 is supplied with pure water from a pure water supply nozzle 28 to clean the substrate to remove metallic salt from the substrate.



---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-79324

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 L 21/304  
21/027  
21/302

識別記号

3 4 1 D

府内整理番号

8831-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)3月12日

H 7353-4M

7352-4M

H 01 L 21/30

3 6 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 基板の表面処理方法および装置

⑯ 特 願 平2-194136

⑰ 出 願 平2(1990)7月23日

⑱ 発 明 者 田 中 真 人

滋賀県彦根市高宮町480番地の1 大日本スクリーン製造  
株式会社彦根地区事業所内⑲ 出 願 人 大日本スクリーン製造  
株式会社京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番  
地の1

⑳ 代 理 人 弁理士 杉 谷 勉

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

基板の表面処理方法および装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) オゾンと酸素の少なくとも一方を活性化させて生成した活性酸素を基板表面に供給して基板表面の有機物を分解除去する基板の表面処理方法において、

活性化に先立って、オゾンと酸素の少なくとも一方に酸を含む水溶液の蒸発により発生させた酸含有蒸気を混合することを特徴とする基板の表面処理方法。

(2) オゾンと酸素の少なくとも一方を活性化させて生成した活性酸素を基板表面に供給して基板表面の有機物を分解除去する基板の表面処理方法において、

活性化に先立って、オゾンと酸素の少なくとも一方に、一酸化窒素ガスと二酸化窒素ガスの少なくとも一方を混合することを特徴とする基板の表面処理方法。

(3) 請求項第(1)項または第(2)項に記載の基板の表面処理方法において、基板表面の有機物を分解除去した後、基板に純水を供給してその表面を洗浄する基板の表面処理方法。

(4) オゾンと酸素の少なくとも一方を供給するガス供給手段と、そのガス供給手段によって供給されたオゾンと酸素の少なくとも一方を活性化するガス活性化手段と、その内部に基板を保持し、その基板の表面にガス活性化手段によって活性化した活性酸素を供給して基板表面に付着した有機物を分解除去する基板表面処理室とを備えた基板の表面処理装置において、

酸を含む水溶液をその内部に貯留し、その水溶液を蒸発させる酸含有蒸気発生手段と、その酸含有蒸気発生手段によって発生した酸含有蒸気を前記ガス活性化手段に供給する酸含有蒸気供給手段と、前記基板表面処理室に隣接して、基板表面に純水を供給する純水供給手段を備えた純水洗浄処理室を設けたことを特徴とする基板の表面処理装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、超大規模集積回路（超LSI）のように、微細化、高集成化を要求される半導体の製造に際し、基板の表面に対して、オゾンと酸素の少なくとも一方を活性化させて生成した活性酸素を利用してフォトレジストのアッシングを行う基板の表面処理方法および装置に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

この種の基板の表面処理を行うものとしては、従来、次のようなものがあった。

## A. 第1従来例

特開昭64-48421号公報に開示されるように、酸素ガスと水との混合ガスを真空中でプラズマ化し、そのプラズマ中で生成した活性種を反応種として半導体製造工程中最大の有機物汚染とされるフォトレジストを除去する。

## B. 第2従来例

特開平1-189122号公報に開示されるように、紫外光とオゾンを含む反応ガスによって生

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

上記第1および第2従来例では、次のような欠点があった。

- ①フォトレジストアッシング速度が遅く、処理能力に限界がある。
- ②フォトレジスト中の金属不純物が除去しにくい。
- ③リン(P)イオン注入処理後のレジスト(いわゆるPインプレジスト)の除去が困難である。

また、第3従来例では、アッシング速度を向上できるものの次のようないくつかの欠点があった。

- ①基板を載置したホットプレートの温度によっては、硝酸アンモニウムNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>が化学変化し、それに伴って爆発する危険性がある。

- ②フォトレジスト中の金属不純物が除去されない。
- ③剥離処理の制御は、複雑な、剥離処理の終点検出手段を必要とする。

また、第4従来例では、温式酸化処理のために、洗浄処理の後に廃液処理が必要でかつ処理効率が低いという欠点があった。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたも

する活性酸化性ガス、紫外光エネルギーおよび輻射熱源からの輻射熱によってフォトレジストを除去する。

## C. 第3従来例

特開平1-233728号公報に開示されるように、水分と硝酸アンモニウムとを含有する酸素／オゾン混合ガスに紫外線を照射し、熱分解により生成した亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)ガスと酸素／オゾン混合ガスとの励起反応を生じさせ、かつ、水分を触媒として励起反応を促進し、高濃度の活性酸素を得て、アッシング速度を向上できるようにする。

## D. 第4従来例

特開昭57-210632号公報に開示されるように、硝酸に過酸化水素を混合した強酸化性の処理液に基板を浸漬して感光性樹脂膜の変質層を温式酸化処理し、感光性樹脂膜変質層の酸素プラズマに対する耐性を弱め、感光性樹脂膜変質層を感光性樹脂膜とともに、酸素プラズマによってエッチング処理する。

のであって、安全でありながら、アッシング速度を向上できるように、かつ、フォトレジスト中の金属不純物を良好に除去できるようにすることを目的とする。

## &lt;課題を解決するための手段&gt;

請求項第(1)項の発明は、このような目的を達成するために、オゾンと酸素の少なくとも一方を活性化させて生成した活性酸素を基板表面に供給して基板表面の有機物を分解除去する基板の表面処理方法において、活性化に先立って、オゾンと酸素の少なくとも一方に酸を含む水溶液の蒸発により発生させた酸含有蒸気を混合することを特徴としている。

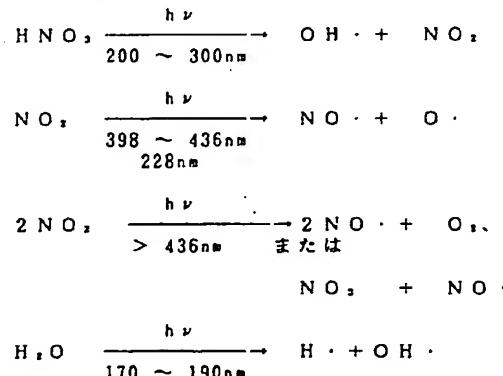
また、請求項第(2)項の発明は、オゾンと酸素の少なくとも一方を活性化させて生成した活性酸素を基板表面に供給して基板表面の有機物を分解除去する基板の表面処理方法において、活性化に先立って、オゾンと酸素の少なくとも一方に、一酸化窒素ガスと二酸化窒素ガスの少なくとも一方を混合することを特徴としている。

また、請求項第(3)項の発明は、請求項第(I)項または第(2)項に係る発明の基板の表面処理方法において、基板表面の有機物を分解除去した後、基板に純水を供給してその表面を洗浄することを特徴としている。

また、請求項第(4)項の発明は、オゾンと酸素の少なくとも一方を供給するガス供給手段と、そのガス供給手段によって供給されたオゾンと酸素の少なくとも一方を活性化するガス活性化手段と、その内部に基板を保持し、その基板の表面にガス活性化手段によって活性化した活性酸素を供給して基板表面に付着した有機物を分解除去する基板表面処理室とを備えた基板の表面処理装置において、酸を含む水溶液をその内部に貯留し、その水溶液を蒸発させる酸含有蒸気発生手段と、その酸含有蒸気発生手段によって発生した酸含有蒸気を前記ガス活性化手段に供給する酸含有蒸気供給手段と、基板表面処理室に隣接して、基板表面に純水を供給する純水供給手段を備えた純水洗浄処理室を設けて構成する。

熱や水洗などによって除去しやすい金属塩に変換する。

#### 硝酸蒸気の場合



この光化学反応で発生される酸素ラジカルO<sup>·</sup>や一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>、および二酸化窒素NO<sub>2</sub>は強い酸化作用を有し、レジスト等の有機物を分解除去する。また、水酸ラジカルOH<sup>·</sup>や一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>や水素ラジカルH<sup>·</sup>は、酸素ラジカルやオゾンラジカルによるレジスト等の有機物(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)の炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)や水(H<sub>2</sub>O)への分解を促進させる触媒として働き、

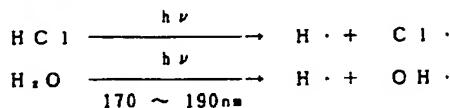
酸を含む水溶液としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、酢酸、および、それらに過酸化水素水を混合したものなどが使用できる。

#### <作用>

請求項第(I)項の発明に係る基板の表面処理方法の構成によれば、次のような作用がある。

上述のような酸を含む水溶液の蒸発により発生させた酸含有蒸気は、波長184.9nm、253.7nmの紫外光の照射を受けるに伴い、次のような光化学反応を起こす。

#### 塩酸蒸気の場合



この光化学反応で発生される塩素ラジカルCl<sup>·</sup>、水素ラジカルH<sup>·</sup>または水酸ラジカルOH<sup>·</sup>は、酸素ラジカルやオゾンラジカルによるレジスト等の有機物(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)の炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)や水(H<sub>2</sub>O)への分解を促進させる触媒として働き、塩素ラジカルCl<sup>·</sup>は、金属不純物に作用し、加

水酸ラジカルOH<sup>·</sup>や一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>といった活性酸基は、有機物の分解のみならず、金属不純物に作用し、加熱による昇華とかエッチング作用中のスパッタリングとか水洗などによって除去しやすい金属塩に変換する。

そして、一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>は、その強い酸化作用によってカリウムやマグネシウムやリンを分解除去するとともに、Pインプランジストの分解を促進することができる。また、AL電極配線ドライエッティング後のサイドウォールポリマーも同時に除去できる可能性が大である。

このように酸含有蒸気を活性化することによって得られる水素ラジカルH<sup>·</sup>や水酸ラジカルOH<sup>·</sup>は、オゾンラジカルO<sup>·</sup>や酸素ラジカルO<sup>·</sup>または紫外線による有機物の分解を促進させる触媒の作用をし、また、酸含有蒸気を活性化することによって得られる酸基ラジカル(例えば、硝酸蒸気の場合のNO<sup>·</sup>、塩酸蒸気の場合のCl<sup>·</sup>など)は有機物分解促進作用のみならず、フォトレジスト中の金属不純物と反応し、金属塩を生成する反

応種として作用する。

なお、金属塩のうち金属塩化物は揮発性が高いため気化しやすく、また、基板表面に残留した金属塩は容易に水に溶解するため、洗浄工程によっても除去することができる。

また、請求項第(2)項の発明に係る基板の表面処理方法の構成によれば、次のような作用がある。

一酸化窒素や二酸化窒素が紫外光の照射を受けるに伴い、光化学反応によって一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>や二酸化窒素ラジカルNO<sub>2</sub><sup>·</sup>を生成し、これらの一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>や二酸化窒素ラジカルNO<sub>2</sub><sup>·</sup>の強い酸化作用によって、酸素ラジカルやオゾンラジカルによる有機物の分解を促進するとともに、金属不純物に作用し、加熱による昇華とかエッティング作用中のスパッタリングとか水洗などによって除去しやすい金属塩に変換する。

そして、一酸化窒素ラジカルNO<sup>·</sup>や二酸化窒素ラジカルNO<sub>2</sub><sup>·</sup>は、その強い酸化作用によってカリウムやマグネシウムやリンを分解除去する

とともに、リン(P)注入後のレジストに付着したリン(P)と反応しレジストの分解を促進することができる。また、A1電極配線ドライエッティング後のサイドウォールポリマーも同時に除去できる可能性が大である。

また、請求項第(3)項の発明に係る基板の表面処理方法の構成によれば、次のような作用がある。

前述のように金属塩に変換されたフォトレジスト中の金属不純物残渣を純水によって洗浄除去する。

すなわち、硝酸塩の溶解度は、NaNO<sub>3</sub> 91.8g / 100g (25°C)、175.5g / 100g (100°C)、KNO<sub>3</sub> 31.59g / 100g (20°C)、240g / 100g (100°C)、CaNO<sub>3</sub> 129.9g / 100g (20°C)、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 87.3g / 100g (25°C)、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 94.2g / 100g (25°C)、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 60g / 100g (25°C) となる。同様に塩化物も、NaCl 35.8g / 100g (20°C)、NiCl<sub>2</sub> 67.8g / 100g (25°C) であり、純水によく溶ける。

また、請求項第(4)項の発明に係る基板の表面処

理装置の構成によれば、次のような作用がある。

基板表面処理室において、有機物の除去と金属不純物の金属塩への変換とを行い、その表面処理後の基板を純水洗浄処理室に移し、変換された金属塩を純水によって洗浄除去する。

#### <実施例>

次に、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

#### 第1実施例

第1図は、基板の表面処理装置の第1実施例を示す概略縦断面図であり、基板表面処理室1内に、基板Wを加熱するヒータ2を内蔵したスピンドルチャック3が設けられるとともに、ガス活性化手段としての波長184.9nmと波長253.7nmの紫外光を照射する紫外線ランプ4を内蔵した石英製のノズル5が設けられている。なお、紫外線ランプ4はノズル5の下方に吊設してもよい。

スピンドルチャック3は、モータM1によって鉛直軸周りで駆動回転するように構成されている。

ノズル5の底板には多數の拡散孔5aが所定間

隔を隔てて均一に分布した状態で形成されている。

有機物の分解除去効率や無機物等の変換効率を上げるために、スピンドルチャック3上の基板Wと紫外線ランプ4との距離をできるだけ短くするのがよい。

基板表面処理室1の周壁部に直径方向で対向する状態で基板Wの搬入口1aと搬出口1bとが形成され、その搬入口1aおよび搬出口1bそれぞれに、図示しない駆動機構によって上下方向のスライドにより開閉可能にシャッタ6a、6bが設けられている。

基板表面処理室1の外側において、搬入口1aを通して基板Wを基板表面処理室1内に搬入する第1の基板搬送機構7aと、搬出口1bを通して基板表面処理室1から外部に基板Wを搬出し、かつ、純水洗浄処理室8へ搬入する第2の基板搬送機構7b、および、純水洗浄処理室8から搬出する第3の基板搬送機構7cとが設けられている。

これらの第1、第2および第3の基板搬送機構7a、7bおよび7cそれぞれは同じ構造を有し

ており、第2図の斜視図に示すように、電動モータ10と、その電動モータ10の回転軸に取り付けられた第1アーム11と、第1アーム11の遊端部に回転自在に取り付けられた第2アーム12と、第1アーム11の回転運動を伝達して第2アーム12を回転させる伝動機構13と、第2アーム12の遊端部に形成され、載置した基板Wを真空吸引によって吸着保持する真空チャック口14等から構成されている。

前記ノズル5の導入管5bに、塩酸や硝酸等の酸を含む水溶液を蒸発させる酸含有蒸気発生手段15が、開閉バルブ16を介装した蒸気供給管17を介して接続されている。

酸含有蒸気発生手段15は、酸を含む水溶液を貯留する貯留槽18と、その貯留槽18の外周部に設けたヒータ等の温調手段19とから構成され、貯留槽18に貯留された酸を含む水溶液を温調手段19で加熱して蒸発させ、その蒸発により発生した酸含有蒸気を蒸気供給管17を通じてノズル5に供給するようになっている。図示していない

いる。

純水洗浄処理室8内に基板載置テーブル27が昇降自在に内装されるとともに、純水洗浄処理室8の天板部に、例えば、80℃の高温の純水を供給する純水供給手段としての純水供給ノズル28が設けられている。

基板載置テーブル27はモータM<sub>2</sub>によって鉛直軸芯周りで駆動回転されるように構成されている。また、基板載置テーブル27には直径方向に対向した位置にピン27aが立設され、それらの内側に基板保持用の突起27bが取り付けられている。

純水洗浄処理室8の周壁部に直径方向で対向する状態で基板Wの搬入口8aと搬出口8bとが形成され、その搬入口8aおよび搬出口8bそれぞれに、図示しない駆動機構により上下方向にスライドすることによって開閉可能にシャッタ29a、29bが設けられている。

純水洗浄処理室8の底板にはドレンと排気のためのパイプ30が接続されている。

が、蒸気供給管17は断熱材で被覆され、その内部を流動しているときに露点以下の温度になって液化することが無いように構成されている。

貯留槽18には、酸を含む水溶液を補充供給する水溶液供給管20と、キャリアガスとしての窒素N<sub>2</sub>ガスを供給するキャリアガス供給管21とが接続され、それらの供給管20、21それぞれに開閉弁20a、21aが介装されている。

前記開閉バルブ16を介装した蒸気供給管17と、キャリアガス供給管21とによって酸含有蒸気供給手段が構成されている。

また、蒸気供給管17の途中箇所に、酸素ポンベ22と、オゾン発生器23を介装したガス供給管24とから成るガス供給手段が接続され、前記ガス供給管24のオゾン発生器23の両側それぞれに開閉弁24a、24bが介装されている。

基板表面処理室1の底板に有機物の分解除去の際に発生したCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等のガスの排気チャンバー25が形成され、それに連通する排気管26が図示しない吸引排気用の真空ポンプに接続されて

以上の構成の基板の表面処理装置を用いることにより、請求項第(1)項の基板の表面処理方法が実施される。

すなわち、酸含有蒸気発生手段15において酸を含む水溶液の蒸発により発生させた酸含有蒸気と、オゾン発生器23で発生させたオゾンとをノズル5に供給し、その酸含有蒸気およびオゾンに紫外線ランプ4からの紫外線を照射し、紫外線照射によって活性化された酸含有蒸気およびオゾンを、拡散孔5a…を通じて、スピンチャック3に保持された基板Wの表面に均一に供給し、基板表面の有機物を分解除去するとともに金属不純物を金属塩に変換する。

その処理の後に、第2の搬送機構7bにより、基板Wを純水洗浄処理室8内の基板載置テーブル27上に移送し、その基板載置テーブル27に載置された基板Wに純水供給ノズル28から純水を供給し、前述した金属塩を洗浄除去する。

純水供給ノズル28から供給する純水としては、高温の純水を使用した方が、金属塩の除去を促進

できるが、例えば、ノズルに超音波振動子を付設しておき、800 kHz以上の周波数の超音波を純水に付加して洗浄効率を高めるようにするとか常温の純水などを供給するようにしても良い。

#### 第2実施例

第3図は、基板の表面処理装置の第2実施例を示す概略縦断面図であり、第1実施例と異なるところは、次の通りである。

すなわち、第1実施例のガス活性化手段としての紫外線ランプ4に代えて、マイクロ波発生手段31を付設したプラズマ発生手段32が設けられ、そのプラズマ発生手段32に対して、開閉弁33aを介装した蒸気供給管33を介して貯留槽18が、そして、開閉弁34aを介装した酸素供給管34を介して酸素ポンベ22がそれぞれ接続され、かつ、プラズマ発生手段32とノズル5とが開閉弁35aを介装した配管35を介して接続されている。

他の構成は、第1実施例と同じであり、同一図番を付し、その説明は省略する。

されたオゾンラジカルおよび二酸化窒素ラジカルが基板Wの表面に供給される。

この第3実施例において、二酸化窒素に代えて一酸化窒素を供給しても良い。また、第3実施例においても、第3図に示した第2実施例同様、紫外線ランプ4に代えて、マイクロ波発生手段を付設したプラズマ発生手段によりガスを活性化するようにしてもよい。

次に、実験結果について説明する。

実験においては、前述した第1実施例における基板表面処理室1と同じ構成のものを用いて基板の表面処理を行い、そして、その同一の基板表面処理室1内に、基板Wの表面処理後に純水供給ノズルを導入し、純水による洗浄処理を行った。

また、試料基板としては、5インチのN(100)型シリコンウエハを用い、そのシリコンウエハを、温度230°Cで1分間デハイドレーションベークし、5000rpmで回転しながら、膜厚1~2μmになるようにポジ型のフォトレジスト[東京応化製「OPPR-800」(商品名)]を塗布

この第2実施例の構成によれば、酸含有蒸気および酸素ガスのいずれもがプラズマ発生手段32において活性化され、その後にノズル5に供給される。

#### 第3実施例

第4図は、請求項第(2)項の基板の表面処理方法を実施するのに用いられる基板の表面処理装置の第3実施例を示す概略縦断面図であり、第1実施例と異なるところは、次の通りである。

すなわち、第1実施例の酸含有蒸気発生手段15に代えて二酸化窒素ポンベ36が設けられ、その二酸化窒素ポンベ36とノズル5とが、開閉弁37aを介装した窒素ガス供給管37を介して接続されている。

他の構成は、第1実施例と同じであるため、純水処理室8の図示を省略するとともに、同一部分には、同一図番を付し、その説明は省略する。

この第3実施例の構成によれば、二酸化窒素ガスおよびオゾンのいずれもがノズル5に供給され、紫外線ランプ4によって活性化され、その活性化

した後、温度135°Cで1分間ブリーバーしたもの用いた。

そして、その表面の膜厚を108点測定した。

先ず、共沸組成濃度が約20%の塩酸を蒸発させた塩酸蒸気とオゾンとに紫外線を照射して基板に供給して処理し、これを第1実施例品A1とする。

次いで、共沸組成濃度が69%の硝酸を蒸発させた硝酸蒸気とオゾンとに紫外線を照射して基板に供給して処理し、これを第2実施例品A2とする。

また、98%の濃度の硝酸に二酸化窒素を加えた剝離液[関東化学製RAーストリッパー(商品名)]を蒸発させた蒸気とオゾンとに紫外線を照射して基板に供給して処理し、これを第3実施例品A3とする。

一方、オゾンに紫外線を照射して基板に供給して処理し、これを第1比較例品B1とする。

また、オゾンに窒素ガスを加えたものに紫外線を照射して基板に供給して処理し、これを第1比較例品B2とする。

実施例品において、オゾンの供給量は1分間10

2、キャリアガスの供給量は1分間2ℓであり、一方、第1比較例品B1においてオゾンの供給量は1分間12ℓであり、そして、第2比較例品B2においてオゾンの供給量は1分間10ℓ、窒素ガスの供給量は1分間2ℓであり、また、いずれにおいても、その処理時におけるスピントラック3におけるホットプレートの温度は、250℃と300℃にし、そして、アッキング時間はいずれも3分であった。

以上の処理の後、第1ないし第3実施例品A1、A2、A3、第1および第2比較例品B1、B2それぞれの基板の膜厚を108点測定した。

ホットプレートの温度を250℃にして処理した場合における、第1および第2実施例品A1、A2、ならびに、第1および第2比較例品B1、B2それぞれのアッキング速度(nm/3min)を求めたところ、第5図のグラフに示す結果を得た。

また、ホットプレートの温度を250℃および300℃にして処理した場合における、第2および第3実施例品A2、A3、ならびに、第2比較例品

B2それぞれのアッキング速度(nm/3min)を求めたところ、第6図のグラフに示す結果を得た。

次に、SIMS分析により求めた実験結果について説明する。

この実験では、各基板の所定の3点において、SIMS分析により、<sup>29</sup>Si<sup>+</sup>、<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>、<sup>27</sup>Al<sup>+</sup>、<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>、<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>それぞれのイオン強度を測定するとともに平均値を出し、<sup>29</sup>Na<sup>+</sup>、<sup>27</sup>Al<sup>+</sup>、<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>、<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>それぞれのイオン強度の<sup>29</sup>Si<sup>+</sup>のイオン強度に対する比を求めた。

その結果を次表に示す。

(以下、余白)

表

元素	I	II	III
<sup>29</sup> Si <sup>+</sup>	3.632	1.857	4.021
<sup>23</sup> Na <sup>+</sup>	0.0002066	0.00328	0.001975
<sup>27</sup> Al <sup>+</sup>	0.002355	0.001815	0.002632
<sup>39</sup> K <sup>+</sup>	0.0004791	0.0009751	0.0007824
<sup>40</sup> Ca <sup>+</sup>	0.0007995	0.0006354	0.001169
<sup>54</sup> Fe <sup>+</sup>	0.001977	0.001374	0.003557
<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	0.0004052	0.0009516	0.0004666
元素	IV	V	VI
<sup>29</sup> Si <sup>+</sup>	6.465	8.036	4.167
<sup>23</sup> Na <sup>+</sup>	0.007013	0.0004064	0.0005988
<sup>27</sup> Al <sup>+</sup>	0.003521	0.001524	0.001644
<sup>39</sup> K <sup>+</sup>	0.0005767	0.0003961	0.0003321
<sup>40</sup> Ca <sup>+</sup>	0.0004295	0.0004492	0.001158
<sup>54</sup> Fe <sup>+</sup>	0.004652	0.003983	0.003441
<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	0.004737	0.0009126	0.0006894

上記表中、IないしVI欄は、それぞれ次のような処理をした結果を示す。

I欄：単にオゾンラジカルにフォトレジストの

ない基板を45分間晒した。

II欄：オゾンラジカルでフォトレジストを45分間アッキング処理した。

III欄：オゾンに、窒素ガスをキャリアガスとして塩酸蒸気を混合するとともに、それらを活性化してフォトレジストを45分間アッキング処理した。

IV欄：オゾンに、窒素ガスをキャリアガスとして硝酸蒸気〔前述した剝離液(RAーストリッパー)〕を混合するとともに、それらを活性化してフォトレジストを50%オーバーアッキング処理した。

V欄：オゾンに、窒素ガスをキャリアガスとして硝酸蒸気を混合するとともに、それらを活性化してフォトレジストを50%オーバーアッキング処理した後、純水を水平回転中の基板に60秒間(流量1.5ℓ/min)供給し、その後、高速回転により振り切り乾燥した。

VI欄：オゾンラジカルでフォトレジストを50%オーバーアッキング処理した後、純水を水平回転中の基板に60秒間(流量1.5ℓ/min)供給し、そ

の後、高速回転により振り切り乾燥した。

次に、上記実験結果について考察する。

先ず、アッシング速度について考察する。第5図の結果から、塩酸蒸気や硝酸蒸気の添加は、アッシング速度を高くする効果があり、その効果は硝酸蒸気を添加した場合に顕著にあらわれる。このことは、触媒として反応に関与する塩素ラジカルよりも反応種として関与する一酸化窒素ラジカルや二酸化窒素ラジカルによる効果の方が大きいと推察されるが、紫外光エネルギーによる活性化を十分に行うことにより塩酸蒸気の場合でもより効果を高くできると考えられる。第6図の結果は、蒸気源（ペーパーソース）の硝酸濃度が高いほどアッシング速度が高くなることを示している。一酸化窒素ラジカルや二酸化窒素ラジカルが反応種としてフォトレジストの分解に関与するため、濃度を高くすればするほど反応速度が高くなるのである。このような硝酸蒸気の添加効果は（マイクロ波）プラズマアッシャーにも認められるものと考えられる。なお、酸の水溶液として共沸組成の

ものを使用した場合には、その蒸発により発生する酸含有蒸気濃度を一定にできるため、フォトレジスト分解処理の制御を時間制御のような簡易な方法で行うことが可能となる。

次いで、洗浄効果について考察する。

I欄とII欄とを比較すると、フォトレジストのアッシング後には相当量のナトリウム<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>がシリコンウェハ表面に残留することがわかる。

<sup>27</sup>A<sup>1+</sup>はフォトレジスト中に存在しないようである。<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>もフォトレジスト中に存在しない。<sup>30</sup>Fe<sup>+</sup>は<sup>33</sup>S<sup>+</sup>とピークが重なるため判定しにくい。<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>は若干含まれているようにも感じられる。

そこで、元素を<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>、<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>に絞って各種洗浄の評価を行うことにする。III欄とIV欄とを比較すると、塩酸蒸気の添加により、<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>、<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>の強度比が若干減少しているが、I欄と比較するとシリコンウェハ表面に<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>、<sup>39</sup>K<sup>+</sup>が相当量残留していることがわかる。期待していたほどの洗浄効果は認めら

れなかった。塩酸蒸気で生成したNaCl、KCl等の塩化物は、紫外線照射250℃～300℃の条件下でも除去できず、ウェハ表面に転写吸着されたままの状態であることがわかる。V欄とVI欄とを比較した場合、<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>は硝酸蒸気を添加してアッシングを行った方が若干少なく、<sup>39</sup>K<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>は逆の結果となっている。硝酸蒸気を添加しなくても純水による洗浄の効果が大きく、I欄のリファレンスレベルにまで清浄度が増している。純水による洗浄効果が極めて大きいことがわかった。

このように、第5図および第6図の結果から、塩酸蒸気や硝酸蒸気を添加することにより、ボジ型フォトレジストに対して、そのアッシング速度を向上できることが明らかであり、また、表第V欄および第VI欄より純水で洗浄することにより、洗浄効果を極めて高くできることが明らかであった。

また、硝酸蒸気を添加した場合の分解性能から、リン(P)イオン注入処理後のレジストに対する

除去効果やアルミ(A1)配線基板のリアクティブイオノエッチング後のサイドウォールポリマー除去効果をも有すると推察できる。

前述したガス活性化手段としては、前述第1実施例のような紫外線ランプ4や、第2実施例のような、マイクロ波発生手段を付設したプラズマ発生手段に限らず、加熱によって活性化するものでも良い。

上記実施例では、オゾンまたは酸素ガスを活性化して基板に供給するようにしているが、オゾンと酸素ガスの両方を基板に供給するようにしても良い。

上記第1または第2実施例では、オゾンおよび酸含有蒸気または二酸化窒素に紫外線を照射して活性化した後に基板Wの表面に供給するようにしているが、例えば、オゾンおよび酸含有蒸気または二酸化窒素を基板表面に供給し、そこで紫外線を照射するようにしても良い。要するに、紫外線照射によって活性化されたオゾンおよび酸含有蒸気または二酸化窒素によって基板Wの表面を処理

できるものであれば良い。

上記実施例の基板の表面処理装置では、オゾンおよび酸含有蒸気または二酸化窒素による表面処理と純水による洗浄処理とを、それぞれ別の室で行っているが、本発明の基板の表面処理方法としては、実験で説明したように、両処理を同じ室で行うものでも良い。

上記実施例では、いずれも枚葉式の表面処理装置を示したが、本発明としては、基板ポートを用いて、多枚の基板を一括して表面処理する、いわゆるバッチ式の表面処理装置にも適用できる。

また、上述した実施例の他、フッ酸 ( $HF + H_2O$ )、硝酸 ( $H_2SO_4 + H_2O$ ) など、その他の酸を含む水溶液を使用することも可能である。

#### <発明の効果>

請求項第(1)項の発明に係る基板の表面処理方法によれば、酸素ラジカルやオゾンラジカルによる有機物の分解を活性酸基が促進するから、アッティング速度を向上できるようになった。

しかも、活性酸基をレジスト中の金属不純物に

作用させて、金属塩に変換するから、従来の硝酸アンモニウムによる場合のような爆発の危険を伴うこと無く、安全にして金属不純物を除去できるようになった。

そのうえ、有機物の分解除去の促進と金属不純物の金属塩への変換とを、酸を含む水溶液の蒸発により発生させた酸含有蒸気によって行うから、酸を含む水溶液中に不純物が混入していたとしても、その不純物を基板表面に供給することが無く、有機物の分解除去と金属不純物の金属塩への変換とを極めて良好に行うことができるようになった。

また、請求項第(2)項の発明に係る基板の表面処理方法によれば、酸素ラジカルやオゾンラジカルによる有機物の分解を、一酸化窒素ラジカルや二酸化窒素ラジカルの強い酸化作用によって促進するから、アッティング速度を向上できるようになった。

しかも、一酸化窒素ラジカルや二酸化窒素ラジカルをレジスト中の金属不純物に作用させて、金属塩に変換するから、従来の硝酸アンモニウムに

よる場合のような爆発の危険を伴うこと無く、安全にして金属不純物を除去できるようになった。

そのうえ、一酸化窒素ラジカルや二酸化窒素ラジカルによってリンをも分解できるから、最も剥離困難とされるリン (P) イオン注入処理後のレジストの分解促進や A & 電極配線された基板表面のドライエッチング後のサイドウォールポリマーの除去の可能性が大であり、汎用性をも向上できて有用である。

また、請求項第(3)項の発明に係る基板の表面処理方法によれば、金属塩を純水で洗浄除去するから、金属塩の残留を確実に回収でき、薬液を用いずに金属不純物を良好に除去でき、その洗浄工程を簡略化できて処理効率を向上できるようになった。

また、請求項第(4)項の発明に係る基板の表面処理装置によれば、有機物の除去と金属不純物の金属塩への変換と、純水による洗浄とを別の処理室において行うから、飛散によって処理室内の周壁などに水滴として付着し、次の酸含有蒸気の供給

時に、純水の水滴が酸含有蒸気中に混入してしまうことを回避でき、雰囲気中のパーティクルや不純物が基板に付着することを確実に防止できるようになった。

#### 4. 図面の簡単な説明

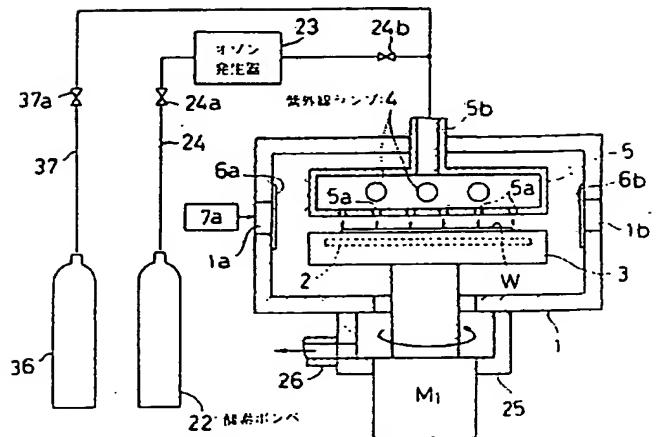
図面は本発明に係る基板の表面処理方法および装置の実施例を示し、第1図は、基板の表面処理装置の第1実施例を示す概略縦断面図、第2図は、基板搬送機構の斜視図、第3図は、基板の表面処理装置の第2実施例を示す概略縦断面図、第4図は、基板の表面処理装置の第3実施例を示す概略縦断面図、第5図および第6図は、それぞれアッティング速度の実験結果を示すグラフである。

- 1 … 基板表面処理室
- 4 … 紫外線照射手段としての紫外線ランプ
- 8 … 純水洗浄処理室
- 15 … 酸含有蒸気発生手段
- 28 … 純水供給手段としての純水供給ノズル
- 31 … マイクロ波発生手段
- 32 … プラズマ発生手段

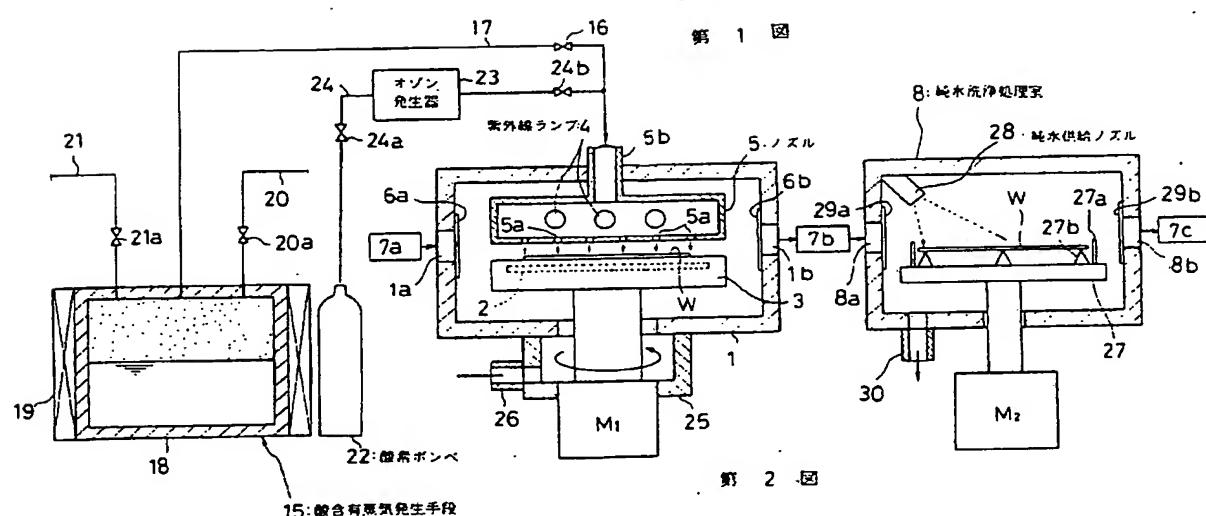
第 4 図

W…基板

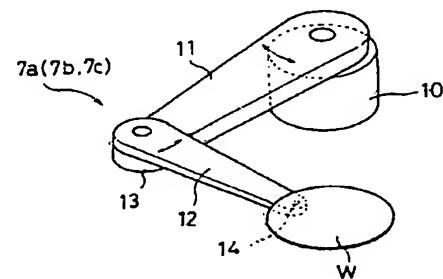
出願人 大日本スクリーン製造株式会社  
 代理人 弁理士 杉 谷 勉



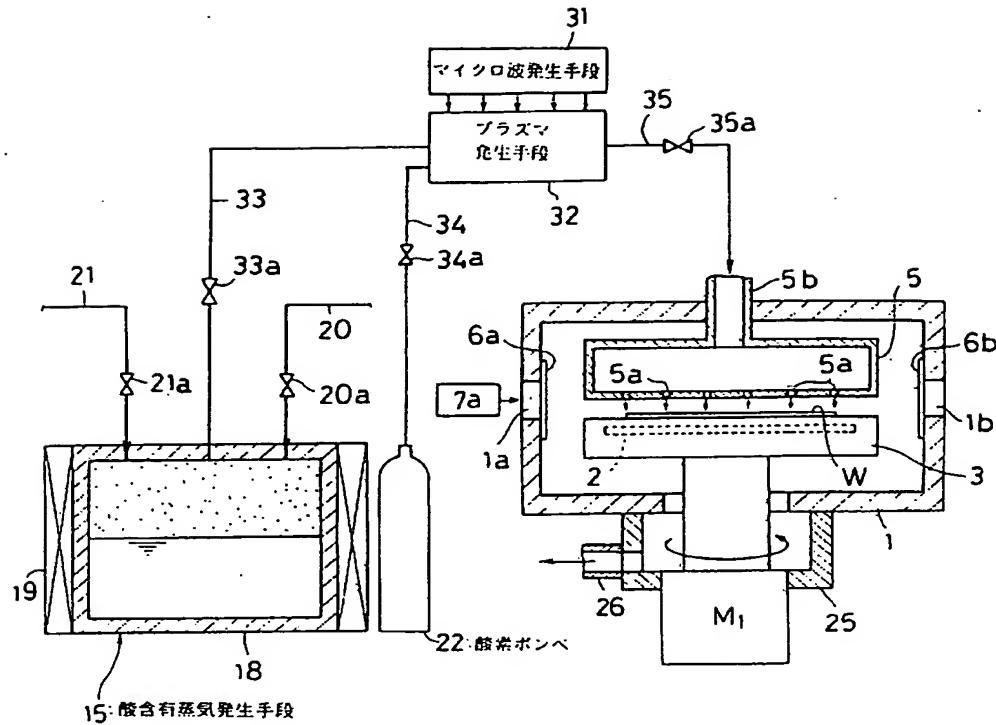
第 1 図



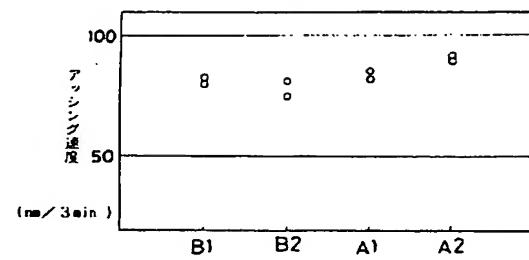
第 2 図



第 3 図



第 5 図



第 6 図

